

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-159964

(43)Date of publication of application : 09.07.1991

(51)Int.Cl. C04B 35/58

(21)Application number : 01-300587 (71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG  
MATER

(22)Date of filing : 17.11.1989 (72)Inventor : AKAISHI MINORU  
YAMAOKA NOBUO

## (54) PRODUCTION OF TRANSPARENT, HIGH-PURITY BORON NITRIDE SINTERED BODY OF CUBIC SYSTEM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce transparent, high-purity boron nitride of cubic system having excellent heat resistance under a high-temperature condition by sintering boron nitride of hexagonal system having oxygen content of  $\leq$  a specific amount under static extra-high pressure not using a sintering auxiliary.

**CONSTITUTION:** Boron nitride of hexagonal system (e.g. one obtained by treating high-purity powder or sintered body of boron nitride of hexagonal system sold on the market in vacuum at 1,600° C for 2 hours and in N<sub>2</sub> gas at 2,100° C for 2 hours) having  $\leq 0.06$ wt.% oxygen content is treated under high pressure at high temperature under  $\geq 7$  GPa under thermodynamically stable condition of cubic-system at  $\geq 2,100^\circ$  C without using a sintering auxiliary to give a transparent, high-purity sintered body of boron nitride of cubic system suitable for window material of specific use, cutting tool of material to be hardly cut, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

KS

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-159964

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月9日

C 04 B 35/58

1 0 3 U  
Q

7412-4G  
7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 透光性高純度立方晶窒化ほう素焼結体の製造法

⑯ 特 願 平1-300587

⑰ 出 願 平1(1989)11月17日

特許法第30条第1項適用 1989年10月16日～18日、応用物理学会・化学工学協会・東北地区化学工学懇話会・高圧データ研究会・高分子学会・同東北支部・日本化学会・同東北支部・日本高圧力技術協会・日本材料学会・同高圧力部門委員会・日本セラミックス協会・同東北、北海道支部・日本鉄鋼協会・日本物理学会・日本冷凍協会共催の「第30回高圧討論会」において文書をもって発表

⑱ 発 明 者 赤 石 實 茨城県つくば市並木2-209-101

⑲ 発 明 者 山 岡 信 夫 茨城県つくば市二の宮3-14-10

⑳ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所 茨城県つくば市並木1丁目1番地

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

透光性高純度立方晶窒化ほう素焼結体の製造法

## 2. 特許請求の範囲

酸素含有量が0.06wt%以下の六方晶窒化ほう素を、立方晶窒化ほう素の熱力学的安定条件下の7GPa以上の圧力及び2100℃以上の温度で、焼結助剤を用いずに高温高圧焼結することを特徴とする透光性高純度立方晶窒化ほう素焼結体の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、焼結助剤を全く用いない静的高圧法により、透光性高純度立方晶窒化ほう素焼結体を製造する方法に関するものである。

(従来の技術及び解決しようとする課題)

立方晶窒化ほう素(以下、「cBN」と略称する)は、ダイヤモンドに次ぐ硬度を有すると共に、化学的にも、熱的にも極めて安定な物質である。

このように優れた性質を有するcBN結晶は、

一般に、六方晶窒化ほう素(以下、「hBN」と略称する)に触媒を加え、静的高圧法により、5GPa以上、1500℃以上の条件下で合成されているが、現在の技術では、大型のcBN単結晶を安定に合成することは非常に困難である。

そこで、cBN微結晶に金属や、炭化物、窒化物、酸化物等の焼結助剤を相当量添加し、cBN焼結体を静的高圧法により工業生産し、工具材料、その他の用途に市販されている。このcBN焼結体は、焼結助剤を相当量含有するため、cBN単結晶に比較して、その硬さ、熱伝導等の性質が劣っている。

しかし、cBN本来の性質に近い焼結体としては、焼結助剤の量を極めて少なくするか、焼結助剤を全く含有しない物であることが望ましい。

従来、このような焼結体を意図した製造方法としては、

① hBNのホットプレス焼結体にMg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の触媒を拡散浸透させたものを高温高圧処理する方法(特公昭60-28782号公報)。

## 特開平 3-159964(2)

② 触媒を使用せずに低結晶性 hBN 粉末を出発物質として高温高压条件下(好ましい処理条件: 圧力 6 GPa 以上、温度 1450~1600℃)で処理する方法(「マテリアルズ・リサーチ・ブルテン」Vol. 17 (1972)、p. 999~1004)。

③ 気相から析出させた熱分解窒化ほう素(パイロリティックボロンナイトライド、以下「pBN」と略称する)を高温高压条件下(好ましい処理条件: 圧力 6.5 GPa 以上、温度 2100~2500℃)で処理する方法(特開昭 54-33510 号公報)、等が知られている。

しかしながら、以下に考察するとおり、これらの製造方法にはそれぞれ問題があり、これらの方法によって得られる cBN 焼結体は、未だ cBN の特性を十分に発揮しているとは云い難い。

まず、前記①の方法の場合、僅れている点は、比較的穏やかな高温高压条件下で透光性 cBN 焼結体が合成可能であり、得られた cBN 焼結体は高熱伝導性であること等である。しかし、この方法で合成された cBN 焼結体は、焼結助剤に用いた

Mg, B, N などが焼結体中に少量残留するという欠点がある。すなわち、この残留焼結助剤が高温条件下において、cBN → hBN 変換の触媒として働くため、焼結体の機械的、熱的性質の著しい低下が高温条件下において生じ易い。出発物質に焼結助剤を使用し、焼結助剤を焼結体中に全く残留させないような技術は、高温高压焼結法では、現在まで開発されていない。

そこで、焼結助剤を全く使用せずに、hBN 又は pBN を出発物質として用い、hBN、pBN → cBN 直接変換反応を利用した反応焼結法により cBN 焼結体を合成する方法が、前記②及び③の焼結体製造法である。これらの製造方法で得られる cBN 焼結体は、前記①の方法で得られる焼結体に比較し、高温条件下での cBN → hBN 変換が起こりにくい利点がある。これは、焼結助剤を含有しないことが主な理由と考えられる。しかし、これらの②、③の方法では、得られる cBN 焼結体は灰色半透明から黒色不透明であり、透光性焼結体は得られない。

- 3 -

- 4 -

本発明は、上記従来技術の欠点を解消し、高温条件下での耐熱性に優れた透光性高純度 cBN 焼結体を製造し得る方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、前記②、③の方法に着目し、これらの方法で得られる cBN 焼結体は、焼結助剤を含有しないために高温条件下で安定であるものの、透光性を示さないで、この原因について検討した結果、cBN 粒子間に僅かな空隙が存在するか、cBN 粒子間の直接結合が少ないことに起因して透光性が得られないという結論に達した。これらの問題点を解決すれば、焼結助剤を全く使用しないで、高温条件下で十分使用可能な透光性高純度 cBN 焼結体が合成可能であるとの知見を得た。

この知見に基づいて、本発明者らは、高温高压焼結法について更に研究を重ね、ここに本発明をなしたものである。

すなわち、本発明は、酸素含有量が 0.06 wt

% 以下の hBN を、cBN の熱力学的安定条件下の 7 GPa 以上の圧力及び 2100℃以上の温度で、焼結助剤を用いずに高温高压焼結することを特徴とする透光性高純度立方晶窒化ほう素焼結体の製造法を要旨とするものである。

以下に本発明を更に詳述する。

(作用)

本発明に用いる出発物質の hBN は、粉末又は焼結体のいずれでもよく、高純度のものであることが好ましい。

但し、出発物質の酸素含有量が 0.06 wt% 以下のものを用いる必要がある。出発物質の酸素含有量が 0.06 wt% より多いと、透光性の cBN 焼結体が得られない。

そのためには、例えば、市販の高純度 hBN 粉末や焼結体を出発物質として用いて、真空中、1600℃×2 時間の処理後、窒素ガス中、2100℃×2 時間以上の処理をする。この処理により、出発物質の酸素含有量を 0.06 wt% 以下にすることができ、

## 特開平 3-159964(3)

次いで、得られた高純度hBN粉末又は焼結体(出発物質)を高圧高圧処理する。この高圧高圧処理の条件は、 $\alpha$ -BNの熱力学的安定条件下で、7 GPa以上の圧力、2100℃以上の温度とする必要があり、焼結助剤は全く不要である。この圧力条件は、タリウム、バリウム及びビスマスの室温下で圧力により誘起される相転移を各々3.7 GPa、5.5 GPa、7.7 GPaの圧力定点とし、作製した荷重-圧力曲線の関係に基づくものである。また、温度条件は、所定の圧力下で、白金・ロジウム(6wt%)-白金・ロジウム(30wt%)熱電対を用い、1800℃まで測定し、電力対温度の関係を予め求め、この関係の外挿から1800℃以上の温度での電力を推定し、電力制御により、透光性 $\alpha$ -BN焼結体の得られる温度を求めたものである。

本発明の実施には、高圧高圧装置が必要であるが、例えば、本出願人が先に提案したベルト型高圧装置(特願平1-186106)が使用できる。このベルト型高圧装置は、第1図に示す構成であ

って、8 GPa領域の圧力で常用することが可能である。

第1図中、(1)はゴム製Oリング、(2)は成形ガスケット、(3)はパイロフィライトガスケット、(4)はステンレス板、(5)は通電リング、(6)はNaCl-10wt% ZrO<sub>2</sub>からなる圧力媒体、(7)はZrO<sub>2</sub>焼結体、(8)はMo板である。この圧力媒体(6)の内に試料部(9)が配置される。

この試料部(9)の構成は、第2図に示すように、加熱ヒーター(10)と、外側Taカプセル(11<sub>1</sub>)と、内側Taカプセル(11<sub>2</sub>)とを有し、hBN試料(12)を充填した内側Taカプセル(11<sub>2</sub>)がNaCl-10wt% ZrO<sub>2</sub>又はNaCl-20wt% ZrO<sub>2</sub>からなる圧力媒体(6)、(13)に充填されている。

この高圧装置を使用した実験の一例を以下に示す。まず、第2図に示す試料構成を用い、酸素含有量0.06wt%のhBN焼結体を7 GPa、2100℃の条件で高圧高圧処理した。なお、温度は前述の1800℃までの電力対温度の関係を外挿

- 7 -

して電力制御により求めたものである。その結果、透光性 $\alpha$ -BN焼結体を得られた。この焼結体をX線回折で調べたところ、 $\alpha$ -BN以外の回折線は全く認められなかった。また、試料断面をエネルギー分散型のEPMAで調べたが、Ta等の重元素は全く認められなかった。この透光性 $\alpha$ -BN焼結体は、非常に高純度であることが確認された。

なお、第2図の試料構成で重要なことは、NaCl-ZrO<sub>2</sub>圧力媒体からの試料へのNaClの混入を完全に遮断することである。この点には他の高圧高圧装置の場合も同様に配慮すべき事例である。第2図の場合は、hBN焼結体(試料)をTaカプセルに入れ、0.4 GPaの圧力で密閉し、更にその外側をTa筒で包んである。この遮断が十分でないと、決して透光性の $\alpha$ -BN焼結体は得られない。X線回折により検出されない程度のNaClが混入しても、 $\alpha$ -BN焼結体に空隙が多くなり、 $\alpha$ -BN粒子の粒成長が顕著になる。その結果、hBN $\rightarrow$  $\alpha$ -BN変換反応は完全に進行するが、決して透光性 $\alpha$ -BN焼結体は得られない。

- 8 -

また、第2図に示したものと同様の試料構成を用い、6.5 GPa、2100℃の条件で、酸素含有量0.06wt%のhBN焼結体を処理した。得られた試料は、 $\alpha$ -BNに完全に変換していたが、透光性焼結体は得られなかった。このことから、透光性高純度 $\alpha$ -BN焼結体の合成には、6.5 GPaよりも高い圧力条件下で、2100℃以上の焼結温度が必要であることが確認された。

## (実施例)

次に本発明の実施例を示すが、前述の実験例も本発明の実施例足り得ることは言うまでもない。

## 実施例1

酸素含有量0.06wt%のhBN焼結体を第2図に示す試料構成にし、第1図に示す高圧装置を使用して7.7 GPa、2150℃の条件で30分間処理した。回収した試料は完全にTaで覆われていた。

このTaを研削除去後、光学顕微鏡観察したところ、異常粒成長の全く認められない均質な焼結体であった。

## 特開平 3-159964(4)

この焼結体の裏面に文字を貼り付け、透過光で写真撮影したところ、焼結体の下地の文字が焼結体を通してはっきりと読むことができた。この焼結体の厚さは $0.7\text{mm}$ であり、その色は淡緑色であった。また、この焼結体の赤外線スペクトルを $250\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 波数領域で測定したところ、 $1000\sim 2200\text{cm}^{-1}$ の領域を除き、光を透過していた。

また、X線回折により焼結体を調べた結果、 $\text{cBN}$ の回折線以外の回折線は全く認められなかった。また、焼結体の一部を切斷研削し、EPM Aで調べたところ、Ta、Nb、Zrは全く検出されなかった。

更に、焼結体の破面をSEM観察したところ、第3図に示すように粒界のはっきりしない緻密な組織の焼結体であった。焼結体を溶融NaOHでエッチングし、粒径を調べた結果、 $2\sim 5\mu\text{m}$ の粒子からなる均質焼結体であった。また、焼結体のビッカース硬さは、荷重 $2\text{kg}$ で測定したところ、 $50\text{GPa}$ 以上であった。

- 11 -

セルの密閉が十分でないために、試料に部分的にNaClが侵入したため、透光性焼結体が得られなかったものと考えられる。

実施例 2

酸素含有量 $0.06\text{wt}\%$ のhBN粉末を $7\text{GPa}$ 、 $2100^\circ\text{C}$ 、30分間の条件で、実施例1と全く同じ試料構成を用いて焼結した。得られた試料は、透光性高純度 $\text{cBN}$ 焼結体であることが確認された。この試料の耐熱性を調べるため、 $5\times 10^{-4}\text{Torr}$ の真空中、 $1300^\circ\text{C}$ の条件で2時間処理したところ、全くhBNの析出は認められなかった。なお、 $1400^\circ\text{C}$ 、1時間の条件で処理したところ、一部分がhBNに変換していることがX線回折により認められた。

比較例 3

酸素含有量 $0.06\text{wt}\%$ のhBN焼結体に触媒(焼結助剤) $\text{Mg}_2\text{BN}_2$ を拡散含浸させ、 $0.8\text{mol}\%$ の $\text{Mg}_2\text{BN}_2$ を含む試料を作製した。この試料を $5.8\text{GPa}$ 、 $1500^\circ\text{C}$ の条件で焼結した。得られた試料は、透光性 $\text{cBN}$ 焼結体で、X線回折

これらより、得られた焼結体は、透光性で、非常に高純度且つ高硬度であり、粒子径は $2\sim 5\mu\text{m}$ の均質な $\text{cBN}$ 焼結体であることが確認された。

比較例 1

市販の高純度hBN焼結体の酸素含有量を測定したところ、 $0.3\text{wt}\%$ であった。この焼結体を実施例1と同様な試料構成にし、 $7.7\text{GPa}$ 、 $2150^\circ\text{C}$ で30分間の条件で焼結した。得られた試料は、 $\text{cBN}$ に完全に変換していたが、黒色不透明であった。

比較例 2

酸素含有量 $0.06\text{wt}\%$ のhBN焼結体をTaカプセルに密閉しないでTa箱で包んだ試料構成とした以外は、実施例1と全く同じ条件で焼結した。得られた焼結体は、 $\text{cBN}$ に完全に変換していたが、焼結体の周囲が同心円状に白く、中心部分は黒色であった。中心部分は僅かに光を通すが、他の部分は不透明であった。焼結体の白い部分は、 $10\mu\text{m}$ 以上に粒成長していた。これは、Taカプ

- 12 -

セルの密閉が十分でないために、試料に部分的にNaClが侵入したため、透光性焼結体が得られなかったものと考えられる。

では $\text{Mg}_2\text{BN}_2$ は全く認められなかった。しかし、EPM Aでは微量のMgが検出された。この焼結体の耐熱性を調べるため、実施例2と同じ真空度のもとで、 $1100^\circ\text{C}$ 、1時間の条件で処理した。処理後、試料のX線回折した結果、一部分がhBNに変換していた。このように低い温度からhBNの析出が認められるのは、微量の触媒(焼結助剤)が焼結体中に残留しているためと考えられる。(発明の効果)

以上詳述したように、本発明によれば、焼結助剤を全く使用しないで透光性、高純度の $\text{cBN}$ 焼結体を得られ、この焼結体は高硬度で耐熱性に優れているため、特殊な用途の窓材料、ポンディングツール、難削材料の切削工具等への応用に適している。

なお、本発明での焼結体の合成条件が従来の焼結体合成条件に比べて厳しいという難点があるが、得られる焼結体の特性が非常に優れており、且つ厳しい高温高压条件に耐え得る高压装置も開発されていることを勘案すると、単に圧力、温度が高

特開平 3-159964(5)

いから工業的な製品化が難しいと断定することは早計であり、厳しい高温高压条件下での合成であっても、余りある性能を有する焼結体であるので、実用化もさして困難ではない。

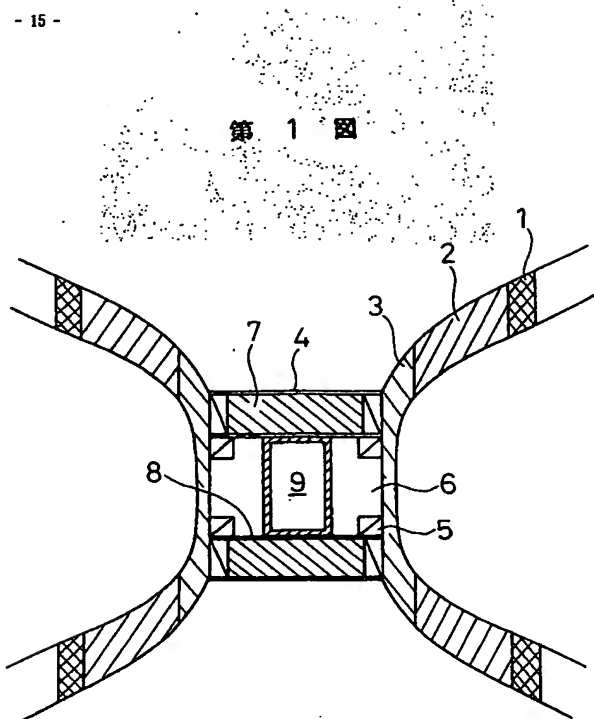
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はベルト型高压装置の压力媒体を含めた試料部の断面図であり、

第2図は試料部の試料構成を説明する縦断面図であり、

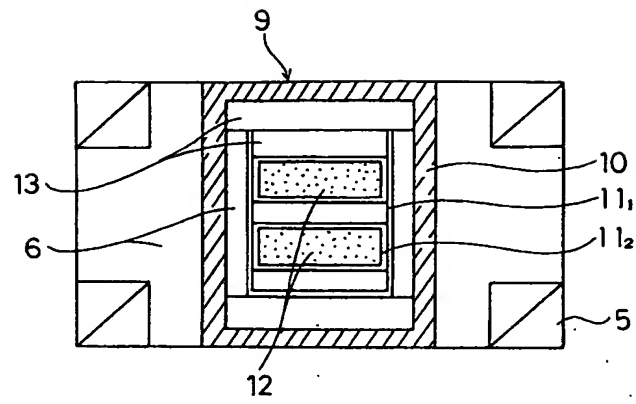
第3図は実施例で得られた透光性、高純度 $\alpha$ -BN焼結体の破面の粒子構造に係るSEM像(二次電子像)を示す写真である。

1…ゴム製Oリング、2…成形ガスケット、3…パイロフィライトガスケット、4…ステンレス板、5…通電リング、6… $\text{NaCl}-1.0\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ (焼結媒体)、7… $\text{ZrO}_2$ 焼結体、8…Mo板、9…試料部、10…黒鉛ヒーター、11<sub>外</sub>…外側Taカプセル、11<sub>内</sub>…内側Taカプセル、12…hBN試料、13… $\text{NaCl}-2.0\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ (焼結媒体)。



特開平 3-159964(6)

第 2 図



第 3 図

